

(51)

Int. Cl. 2:

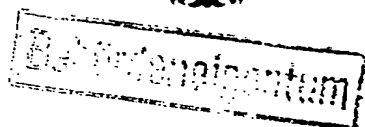
C 07 C 121.00

(59)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 42 239 A1

(11)

# Offenlegungsschrift 24 42 239

(21)

Aktenzeichen: P 24 42 239.7-42

(22)

Anmeldetag: 4. 9. 74

(43)

Offenlegungstag: 13. 3. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

5. 9. 73 Japan 100547-73

17. 1. 74 Japan 8358-74

21. 1. 74 Japan 9450-74

23. 1. 74 Japan 10554-74

23. 1. 74 Japan 10555-74

(54)

Bezeichnung:

Aminonitrile, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide

(71)

Anmelder:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka (Japan)

(74)

Vertreter:

Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

(72)

Erfinder:

Kirino, Osamu; Oishi, Tadashi; Kameda, Nobuyuki; Takarazuka:  
 Kato, Toshiro, Amagasaki; Fujinami, Akira, Ashiya:  
 Itooka, Eiyoshi, Takarazuka; Hyogo; Ozaki, Toshiaki, Toyonaka,  
 Osaka (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 24 42 239 A1

2442239

u.Z.: K 994 (Vo/ko)

4. September 1974

Case: S-1-128 897 C (F-12 710)

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

Osaka, Japan

---

" Aminonitrile, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre  
Verwendung als Fungizide "

---

---

Priorität: 5. September 1973, Japan, Nr. 100 547/73  
17. Januar 1974, Japan, Nr. 8 358/74  
21. Januar 1974, Japan, Nr. 9 450/74  
23. Januar 1974, Japan, Nr. 10 554/74  
23. Januar 1974, Japan, Nr. 10 555/74

---

Die Erfindung betrifft den in den Ansprüchen gekennzeichneten  
Gegenstand.

Spezielle Beispiele für Verbindungen der Erfindung sind in Ta-  
belle I zusammengefaßt. Die Erfindung umfaßt auch die verschie-  
denen Stereoisomeren und optischen Isomeren.

Tabelle I

| <u>Verbindung<br/>Nr.</u> | <u>Formel</u>  | <u>Eigenschaften</u> |         |
|---------------------------|--|----------------------|---------|
| 1                         | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CN}$  | Kp. <sub>20</sub>    | 75-76°C |
|                           |  | $n_D^{25.0}$         | 1.4489  |
| 2                         | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CN}$                          | Kp. <sub>24</sub>    | 78-79°C |
|                           |  | $n_D^{21.5}$         | 1.4432  |
| 3                         | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CN}$    | Kp. <sub>18</sub>    | 77-79°C |
|                           |  | $n_D^{21.5}$         | 1.4410  |
| 4                         | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CN}$               | Kp. <sub>21</sub>    | 79-80°C |
|                           |  | $n_D^{22.5}$         | 1.4407  |
| 5                         | $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CN}$                | Kp. <sub>20</sub>    | 82-83°C |
|                           |  | $n_D^{22.5}$         | 1.4395  |
| 6                         | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHNHCH}_2\text{CN}$                    | $n_D^{23}$           | 1.4267  |
| 7                         | $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{NHCH}_2\text{CN}$                                    | $n_D^{25}$           | 1.4319  |
| 8                         | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{NHCH}_2\text{CN} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $n_D^{25}$           | 1.4302  |
| 9                         | $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{NH}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CN}$       | $n_D^{23.5}$         | 1.4293  |

2442239

| <u>Verbindung<br/>Nr.</u> | <u>Formel</u>  | <u>Eigenschaften</u> |             |
|---------------------------|--|----------------------|-------------|
| 10                        | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNHCHCN} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$  | $n_D^{23}$           | 1.4248      |
| 11                        | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHNHCH}-\text{CN} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$                                       | $n_D^{23}$           | 1.4221      |
| 12                        | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHNHCHCN} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  | $n_D^{23}$           | 1.4321      |
| 13                        | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHNHCHCN} \\   \\ \text{CH}_3$   | $n_D^{23}$           | 1.4258      |
| 14                        | $\begin{array}{c} n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}-\text{CH}-\text{CN} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$   | $n_D^{27}$           | 1.4452      |
| 15                        | $\begin{array}{c} n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}-\text{CH}-\text{CN} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$   | $n_D^{26.5}$         | 1.4480      |
| 16                        | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}-\text{C}-\text{CN} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$  | $n_D^{28.0}$         | 1.4488      |
| 17                        | $\begin{array}{c} n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}-\text{CH}-\text{CN} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$  | $n_D^{23.0}$         | 1.4495      |
| 18                        | $\begin{array}{c} n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}-\text{CH}-\text{CN} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$   | $n_D^{23.0}$         | 1.4508      |
| 19                        | $\begin{array}{c} n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}-\text{CH}-\text{CN} \\   \\ \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ | $n_D^{23.0}$         | 1.4492      |
| 20                        | $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CN}$  | F.                   | 53.0-54.5°C |

509811/1197

2442239

| <u>Verbindung<br/>Nr.</u> | <u>Formel</u>   | <u>Eigenschaften</u> |
|---------------------------|---|----------------------|
| 21                        | $\begin{array}{c} n-C_{14}H_{29}NH-CH-CN \\   \\ CH_3 \end{array}$  | F. . 33.5-34.5°C     |
| 22                        | $\begin{array}{c} n-C_{16}H_{33}NH-CH-CN \\   \\ CH_3 \end{array}$  | F. . 40.0-42.0°C     |
| 23                        | $\begin{array}{c} ClCH_2CH_2CH_2CN \begin{array}{l} \nearrow CH_2CH=CH_2 \\ \searrow CH_2CN \end{array} \\    \\ O \end{array}$   | $n_D^{22.5}$ 1.4952  |
| 24                        | $\begin{array}{c} ClCH_2CH_2CH_2CN \begin{array}{l} \nearrow CH_2CH=CHCH_3 \\ \searrow CH_2CN \end{array} \\    \\ O \end{array}$   | $n_D^{23.0}$ 1.4926  |
| 25                        | $\begin{array}{c} ClCH_2CH_2CH_2CN \begin{array}{l} \nearrow CH_2CH=CH_2 \\ \searrow CHCN \\   \\ CH_3 \end{array} \\    \\ O \end{array}$  | $n_D^{25.5}$ 1.4882  |
| 26                        | $\begin{array}{c} ClCH_2CH_2CH_2CN \begin{array}{l} \nearrow CH_2CH=CH_2 \\ \searrow \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CCN \\   \\ CH_3 \end{array} \end{array} \\    \\ O \end{array}$ | $n_D^{26.0}$ 1.4915  |
| 27                        | $\begin{array}{c} ClCH_2CH_2CH_2CN \begin{array}{l} \nearrow CH_2CH=CH_2 \\ \searrow CH_2CH_2CN \end{array} \\    \\ O \end{array}$   | $n_D^{23.0}$ 1.4932  |
| 28                        | $\begin{array}{c} C_2H_5CN \begin{array}{l} \nearrow CH_2CH=CH_2 \\ \searrow CH_2CN \end{array} \\    \\ O \end{array}$   | $n_D^{20.5}$ 1.4722  |
| 29                        | $\begin{array}{c} n-C_3H_7CN \begin{array}{l} \nearrow CH_2CH=CH_2 \\ \searrow CH_2CN \end{array} \\    \\ O \end{array}$   | $n_D^{22.0}$ 1.4690  |

2442239

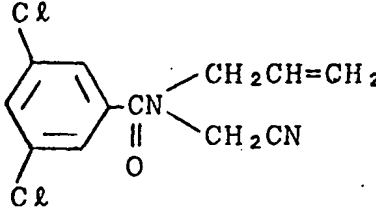
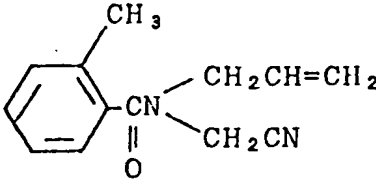
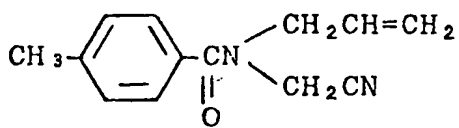
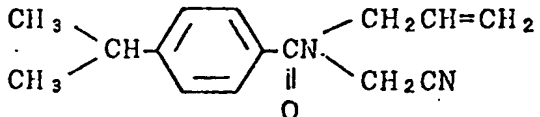
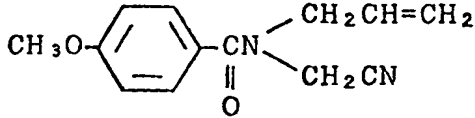
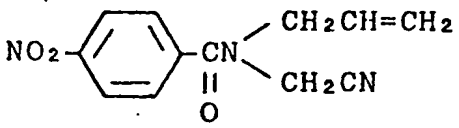
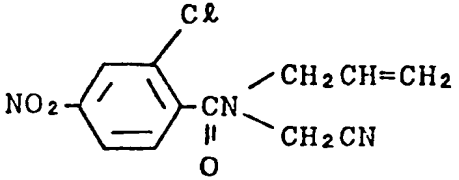
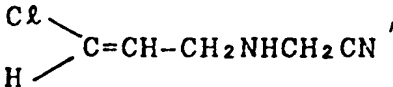
| Verbindung<br>Nr. | Formel   | Eigenschaften                               |
|-------------------|--|---|
| 30                | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3\text{CCN} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2\text{CN} \end{array} \\     \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $ | $n_D^{24.7}$ 1.4709                         |
| 31                | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\    \\  n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CN} \\     \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2\text{CN}  \end{array}  $  | $n_D^{28.0}$ 1.4662                         |
| 32                | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\    \\  n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{CN} \\     \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2\text{CN}  \end{array}  $   | $n_D^{27.5}$ 1.4670                         |
| 33                | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\    \\  n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{CN} \\     \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2\text{CN}  \end{array}  $   | F. 54.5-55.0°C                              |
| 34                | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCN} \\     \\  \text{O} \\    \\  \text{Cl}  \end{array}  $  | $n_D^{24.5}$ 1.4872                         |
| 35                | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\    \\  \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\     \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2\text{CN}  \end{array}  $   | $n_D^{22.5}$ 1.4978                         |
| 36                | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\    \\  \text{Cl} \\    \\  \text{CH}_3\text{CHCN} \\     \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2\text{CN}  \end{array}  $  | $n_D^{22.5}$ 1.4915                         |
| 37                | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\    \\  n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{CN} \\     \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2\text{CN}  \end{array}  $  | $n_D^{27.5}$ 1.4669<br>Kp. 0.28 131-138.5°C |
| 38                | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\    \\  n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{CN} \\     \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2\text{CN}  \end{array}  $   | F. 50.0-51.0°C                              |

509811/1197

2442239

| Verbindung<br>Nr. | Formel  | Eigenschaften  |
|-------------------|---|--|
| 39                | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CN} \\   \quad \parallel \\ \text{Cl} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array}$               | $n_D^{27.0} \quad 1.4889$<br>$p_{0.15} \quad 112-116^\circ\text{C}$  |
| 40                | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CN} \\   \quad \parallel \\ \text{Cl} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array}$ | $n_D^{27.5} \quad 1.4892$<br>$Kp_{0.15} \quad 80-82^\circ\text{C}$   |
| 41                | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCN} \\   \quad \parallel \\ \text{Br} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array}$    | $n_D^{27.5} \quad 1.4972$<br>$Kp_{0.12} \quad 108-109^\circ\text{C}$ |
| 42                | $\begin{array}{c} \text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array}$                                       | $n_D^{27.0} \quad 1.5140$<br>$Kp_{0.12} \quad 123-126^\circ\text{C}$ |
| 43                | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CN} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array}$                                  | $n_D^{27.0} \quad 1.5434$  |
| 44                | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CN} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array}$                | $n_D^{23.5} \quad 1.5532$  |
| 45                | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CN} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array}$                | $F. \quad 82.0-83.0^\circ\text{C}$                                   |
| 46                | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \\ \text{CN} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array}$                | $F. \quad 64.0-64.5^\circ\text{C}$                                   |

2442239

| <u>Verbindung<br/>Nr.</u> | <u>Formel</u>   | <u>Eigenschaften</u> |
|---------------------------|---|----------------------|
| 47                        |    | $n_D^{24.5}$ 1.5621  |
| 48                        |    | $n_D^{24.5}$ 1.5332  |
| 49                        |    | $n_D^{23.5}$ 1.5409  |
| 50                        |  | $n_D^{24.0}$ 1.5340  |
| 51                        |  | F. 66.0-66.5°C       |
| 52                        |  | F. 58.5-59.0°C       |
| 53                        |  | $n_D^{23.5}$ 1.5692  |
| 54                        |  | $n_D^{24.0}$ 1.4823  |

509811/1197



2442239

| <u>Verbindung<br/>Nr.</u> | <u>Formel</u>   | <u>Eigenschaften</u>      |
|---------------------------|---|---------------------------|
| 55                        | $  \begin{array}{c}  \text{O} \\     \\  \text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl} \\    \\  \text{Cl} \diagup \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CN} \\  \text{H} \diagdown  \end{array}  $ | $n_D^{26.0} \quad 1.4975$ |
| 56                        | $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CN}$  | $n_D^{26.0} \quad 1.4648$ |
| 57                        | $  \begin{array}{c}  \text{O} \\     \\  \text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl} \\    \\  \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CN}  \end{array}  $                                     | $n_D^{27.5} \quad 1.4988$ |

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird 1 Mol der Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III zunächst in einem Lösungsmittel, wie Wasser, einem Alkohol, Äthylacetat, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Ligroin gelöst. Wasser wird als Lösungsmittel bevorzugt. Sodann werden 1,2 Mol des Amins der allgemeinen Formel II, gegebenenfalls in Gegenwart von Natriumhydrogensulfit, und unter Kühlung oder Erwärmen in die Lösung unter Rühren eingetragen. Sodann wird eine wäßrige Lösung von 1 Mol Kaliumcyanid unter Rühren zugesetzt. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch stehen gelassen. Das entstandene Aminonitril der allgemeinen Formel VI scheidet sich in reiner Form und hoher Ausbeute als Öl ab. Dieses Öl wird abgetrennt und getrocknet, und es kann durch Destillation unter vermindertem Druck weiter gereinigt werden. Zur Herstel-

509811/1197

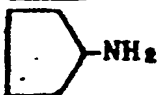
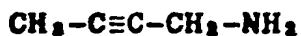
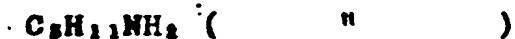
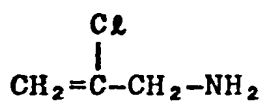
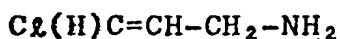
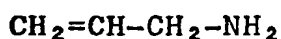
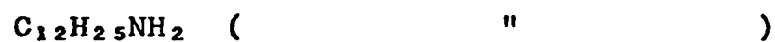
2442239

lung der Aminonitrile der allgemeinen Formel I, in der  $R_1$  einen Acylrest bedeutet, wird 0,1 Mol des entstandenen Aminonitrils der allgemeinen Formel VI mit 0,11 Mol eines tertiärenamins in einem inerten Lösungsmittel versetzt. Spezielle Beispiele für verwendbare tertiäre Amine sind Triäthylamin, Pyridin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diäthylanilin und N-Methylmorpholin. Triäthylamin ist bevorzugt. Spezielle Beispiele für verwendbare Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Diäthyläther, Diisopropyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methylisobutylketon und Äthylacetat. Toluol ist bevorzugt. In das Gemisch wird das Säurechlorid der allgemeinen Formel V unter Rühren und bei einer Temperatur von etwa 0°C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels eingetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch einige Zeit gerührt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, nacheinander mit Wasser, einer verdünnten wäßrig-alkalischen Lösung und einer verdünnten wäßrig-mineralsauren Lösung gewaschen, über einem Trocknungsmittel, wie Calciumchlorid, Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat, getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Es wird das entsprechende N-Acylglycinonitril der allgemeinen Formel I in hoher Ausbeute erhalten.

Spezielle Beispiele für verfahrensgemäß eingesetzte Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel III sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Diäthylketon, Äthylpropylketon, Äthylisopropylketon, Methylbutylketon, Äthylbutyl-

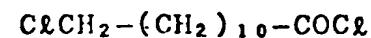
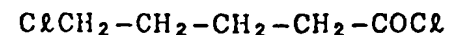
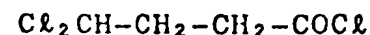
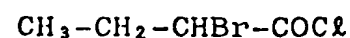
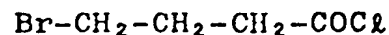
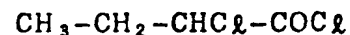
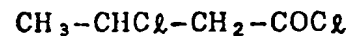
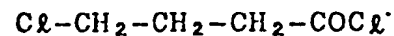
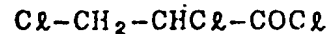
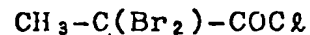
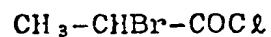
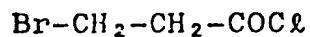
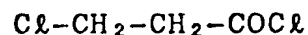
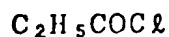
keton, Propylbutylketon und Isopropylbutylketon.

Spezielle Beispiele für verfahrensgemäß eingesetzte Amine sind nachstehend aufgeführt:

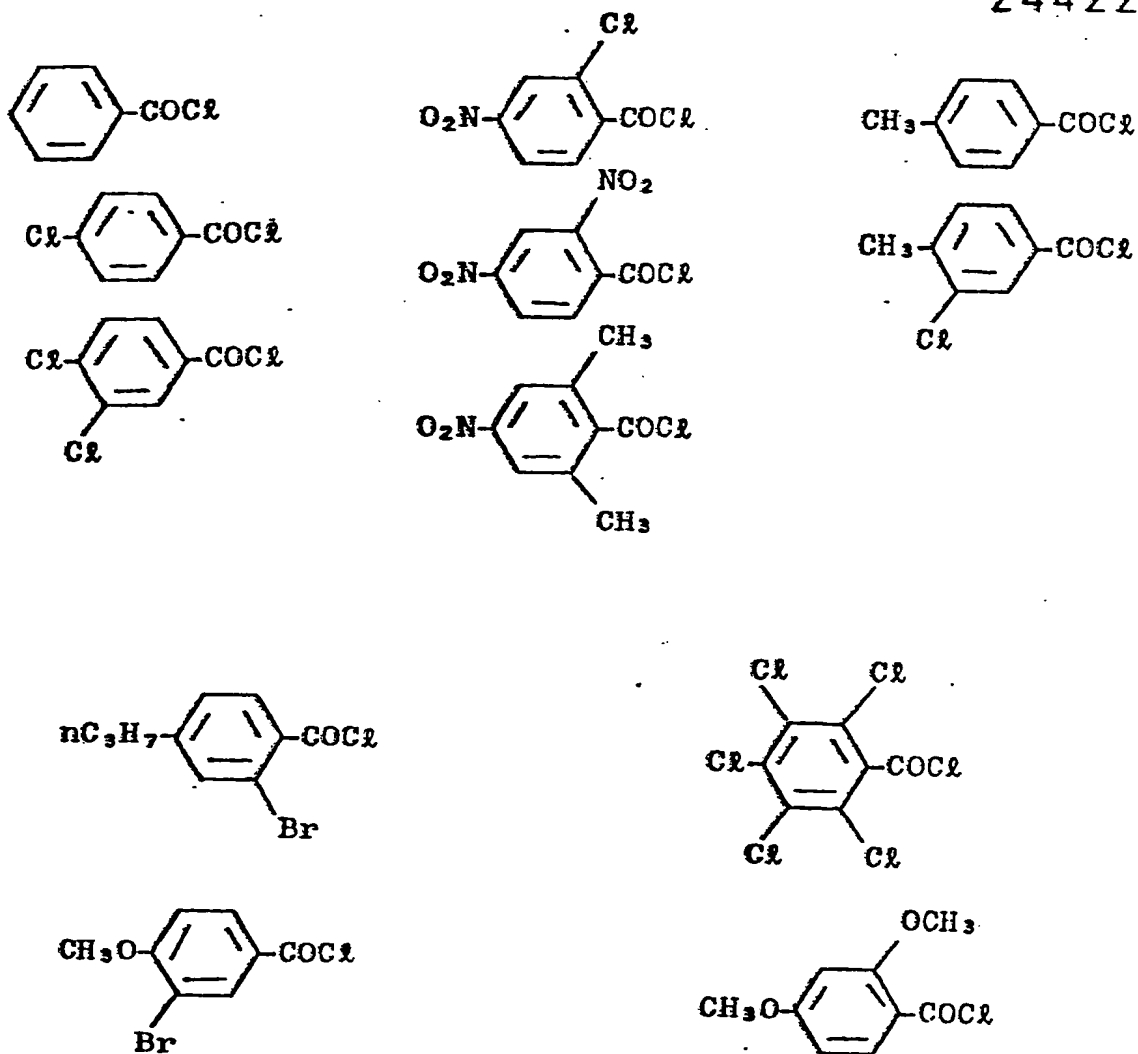


Spezielle Beispiele für verwendbare Hydrogensulfite sind Natrium- und Kaliumhydrogensulfit. Spezielle Beispiele für verwendbare Cyanide sind Natrium- und Kaliumcyanit.

Spezielle Beispiele für verwendbare Säurechloride der allgemeinen Formel V sind nachstehend aufgeführt:



2442239



Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind wertvolle landwirtschaftliche Chemikalien mit breiter und starker fungizider Wirkung. Diese Wirkung ist überraschend, weil homologe Verbindungen, wie sie in *Helv. Chim. Acta*, Bd. 44 (1961), S. 1237, *US-PSen* 3 174 975 und 3 202 674 und *Monatsh.*, Bd. 93 (1962), S. 469, beschrieben sind, diese Wirkung nicht besitzen.

Sofern in den Verbindungen der allgemeinen Formel I der Rest

509811/1197

2442239

$R_5$  eine Halogenmethylgruppe bedeutet, haben diese Verbindungen eine starke herbizide Wirkung. Wenn jedoch der Rest  $R_5$  einen Halogenalkylrest bedeutet, in welchem der Alkylrest 2 oder mehr Kohlenstoffatome enthält, verschwindet die herbizide Wirkung vollständig, und die Verbindungen weisen eine starke fungizide Wirkung auf. Dieser Befund ist überraschend.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können zur Bekämpfung der verschiedensten pathogenen Pflanzenpilze eingesetzt werden. Beispiele für diese pathogenen Pilze sind *Fusarium oxysporum* f. *lycopersici*, den Erreger der Welkekrankheit der Tomaten, *Fusarium oxysporum* f. *raphani*, den Erreger des Vergilbens von japanischem Rettich, *Fusarium oxysporum* f. *cucumerinum*, den Erreger der Welkekrankheit von Gurken, *Verticillium albo-atrum*, den Erreger der Verticilliumwelke bei Auberginen, *Fusarium oxysporum*, den Erreger des Vergilbens von Erdbeeren, *Fusarium oxysporum* f. *vasinfectum*, den Erreger der Welkekrankheit bei Baumwolle, *Pythium* spp., die Erreger des Wurzelbrandes bei Gemüsepflanzen, *Corticium rolfsii*, *Rhizoctonia solani*, den Erreger des Wurzelbrandes bei Gemüsepflanzen und Baumwolle, und *Helicobasidium mompa*, den Erreger einer Wurzelkrankheit bei Süßkartoffeln. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind nicht nur gute Bodenfungizide, sondern auch wertvolle Blattfungizide, beispielsweise zur Bekämpfung von *Piricularia oryzae*, den Erreger der Blattfleckenkrankheit von Reis, *Cochliobolus miyabeanus*, ein Pilz, der ebenfalls Reis befällt, *Pellicularia sasakii*, den Erreger der Reisblattscheidenfäule, *Xanthomonas oryzae*, *Helmintosporium sigmoideum*, *Gibberella fujikuroi*, *Puccinia* spp., *Ustilago* spp.,

509811/1197

*Sphaerotheca fuliginea* und *Erysiphe graminis*, die Erreger von Mehltau bei Gemüsepflanzen und Getreide, *Pseudoperonospora* spp. und *Plasmopara* spp., *Phytophthora infestans*, den Erreger der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffeln und der Braunfäule von Tomaten, *Colletotrichum* spp. und *Gloeosporium* spp., den Erreger der Anthracnose bei Gemüsepflanzen und Obstbäumen, *Sclerotinia* spp., *Botrytis* spp., den Erreger der Grauschimmelfäule bei Gemüsepflanzen, Erdbeeren und Weintrauben, *Sclerotinia cinerea*, den Erreger der Moniliafruchtfäule bei Pfirsichen, *Glomerella cingulata*, den Erreger der Blattfallkrankheit bei Weintrauben, *Phakopsora ampelopsidis*, *Alternaria kikuchiana*, den Erreger der Schwarzfleckenkrankheit an Birnen, *Alternaria mali*, den Erreger der Blattfleckenkrankheit bei Äpfeln, *Venturia inaequalis*, den Erreger des Apfelschorfs, *Sclerotinia mali*, den Erreger von Blütenmehltau bei Äpfeln und *Elsinoe fawcetti*, den Erreger von Schorf bei Zitrusbäumen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I zeigen auch eine starke antimikrobielle Aktivität gegenüber anderen Mikroorganismen als pathogenen Pflanzenpilzen. Die Verbindungen der Erfindung können daher auch Holz-, Bambus-, Faser- und Papierprodukten einverleibt werden. Ferner können die Verbindungen als Konservierungsmittel in Kosmetika, Anstrichmitteln und Kunstharzen, sowie zur Bekämpfung von Schleim in Papiermühlen eingesetzt werden.

Ein weiterer Vorteil der Verbindung n der Erfindung ist neben ihrer breit spektralen fungiziden Wirkung ihre sehr geringe

akute Toxizität gegenüber Warmblütern. Ferner erzeugen sie keine Hautreizungen bei den praktisch angewandten Konzentrationen.

Die Verbindungen der Erfindung haben eine fungizide Wirkung sowohl gegenüber Gram-positiven als auch Gram-negativen Bakterien. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Verbindungen der Erfindung farblos oder nahezu farblos sind. Die Verbindungen können daher für Zwecke verwendet werden, bei denen gefärbte Verbindungen nicht eingesetzt werden können.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können den zu schützenden Stoffen, beispielsweise Faserprodukten, insbesondere Mischgarnen aus Cellulose oder Viskose, Massen, die synthetische Kunstharze, wie Polyamide oder Polyvinylchlorid enthalten, Casein enthaltenden Anstrichmitteln, anorganischen oder organischen Pigmenten, Verdickungsmitteln aus Stärke oder Cellulosederivaten, Ölen, Polyvinylalkohol enthaltenden Massen zur Knitterfestausrüstung von Geweben, Kosmetika, wie Seifen oder Cremes, Salben, Pulvern oder Zahnpulvern, einverleibt werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können auch in Form eines Aerosols, einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel zum Imprägnieren von Holz und als Emulsionen eingesetzt werden. Ferner können die Verbindungen in Form wäßriger Suspensionen zum Schutz leicht verderblicher Stoffe, wie Leder und Papier, zusammen mit einem Netz- oder Dispergiermittel eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Verbindungen der allgemeinen Formel I zur Desinfektion von gewaschenen Produkten und zum Schutz



der Produkte gegen Mikroorganismen verwendet. Zu diesem Zweck werden die Verbindungen der allgemeinen Formel I in Form flüssiger Präparate mit einem Wirkstoffgehalt von 0,1 bis 500 ppm verwendet. Konzentrationen außerhalb dieses Bereiches können jedoch ebenfalls angewandt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind in den meisten organischen, hydrophilen und hydrophoben Lösungsmitteln löslich. Beispiele für diese Lösungsmittel sind Benzol, Xylol, Diäthyläther, Dioxan, Aceton, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron, Chloroform, Trichloräthan, Äthylenglykolmonomethyläther, Äthylenglykolmonoäthyläther, Äthylenglykolmonobutyläther, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril und Methylnaphthalin.

In der Praxis können die Verbindungen der allgemeinen Formel I entweder allein oder zusammen mit Trägerstoffen und/oder Verdünnungsmitteln und/oder Hilfsstoffen, beispielsweise in Form von Stäubemitteln, benetzbaren Pulvern, emulgierbaren Konzentraten, Granulaten, Ölspritzmitteln, Aerosolpräparaten und Räuchermitteln eingesetzt werden.

Die Trägerstoffe können fest, flüssig oder gasförmig sein. Beispiele für feste Trägerstoffe sind Ton, Talcum, Diatomeenerde, Bentonit, Kaolin, Terra alba und Vermiculit. Beispiele für flüssige Trägerstoffe sind Wasser, Alkohol, Ketone, Benzol, Xylol, Toluol, Naphtha, Petroläther und Kerosin. Beispiele für gasförmige Trägerstoffe sind die Fluorkohlenstoffe und Chlorkohlen-

stoffe, verflüssigtes Erdgas, Methylchlorid, Vinylchlorid, Dimethyläther, Stickstoff und Kohlendioxid. Diese Präparate können durch Spritzen, Verstäuben oder Injizieren in Form einer wäßrigen Lösung oder unverdünnt verwendet werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können auch zusammen mit anderen Chemikalien verwendet werden, beispielsweise mit Blasticidin-S, Kasugamycin, Polyoxin, Validamycin, Cello-cidin, 3-[2-(3,5-Dimethyl-2-oxocyclohexyl)-2-hydroxyäthyl]-glutarimid, Streptomycin, Griseofulvin, Pentachlornitrobenzol, Pentachlorphenol, Hexachlorbenzol, Trichlornitromethan, 1,1,1-Trichlor-2-nitroäthan, Dichlordinitromethan, Trichlornitro-äthylen, 1,1,2,2-Tetrachlornitroäthan, Methylen-bis-thiocyanat, 2,6-Dichlor-4-nitroanilin, Zink-äthylen-bis-dithiocarbamat, Zink-dimethyldithiocarbamat, Mangan(II)-äthylen-bis-dithiocarba-mat, Bis-(dimethylthiocarbamoyl)-disulfid, 2,4,5,6-Tetrachlor-isophthalonitril, 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, Tetrachlor-p-benzochinon, p-Dimethylaminobenzol-diazo-natriumsulfonat, 2-(1-Methylheptyl)-4,6-dinitrophenyl-crotonat, 2-Heptadecyl-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-S-triazin, Dodecylguanidin-acetat, 6-Methyl-2,3-chinoxalin-dithiol-cycli-sches S,S-dithiocarbonat, 2,3-Chinoxalin-dithiol-cyclisches S,S-dithiocarbonat, N-Trichlormethylthio-4-cyclohexen-1,2-di-carboximid, N-(1,1,2,2-Tetrachloräthylthio)-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid, N-(Dichlorfluormethylthio)-N-(dimethylsulfamoyl)-anilin, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 2-Amino-1,3,4-thiadiazol, 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol, o-Phenylphenol,

N-(3',5'-Dichlorphenyl)-maleimid, N-(3',5'-Dichlorphenyl)-succinimid, N-(3',5'-Dichlorphenyl)-itaconimid, 3-(3',5'-Dichlorphenyl)-5,5-dimethyloxazolin-2,4-dion, 2,3-Dihydro-5-carboxanilid-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2,3-Dihydro-5-carboxanilid-6-methyl-1,4-oxathiin, 1-(N-n-Butylcarbamoyl)-2-methoxycarbonylaminobenzimidazol, O,O-Diisopropyl-S-benzylthiophosphat, O-Äthyl-S,S-diphenyldithiophosphat, O-Butyl-S-benzyl-S-äthyldithiophosphat, O-Äthyl-O-phenyl-O-(2,4,5-trichlorphenyl)-phosphate, O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)-thiophosphat, S-[1,2-Bis-(äthoxycarbonyl)-äthyl]-O,O-dimethyl-dithiophosphat, O,O-Dimethyl-S-(N-methylcarbamoylmethyl)-dithiophosphat, O,O-Diäthyl-O-(2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidyl)-thiophosphat, 3,4-Dimethylphenyl-N-methylcarbammat, Eisenmethanarsonat, Ammoniumeisenmethanarsonat, 2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)-S-triazin, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und ihre Salze und Ester, 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure und ihre Salze und Ester, 2,4,6-Trichlorphenyl-4'-nitrophenyl-äther, Natrium-pentachlorphenolat, N-(3,4-Dichlorphenyl)-propionamid, 3-(3',4'-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-2,6-dinitro-N,N-di-n-propyl-p-toluidin, 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)-acetamid, 1-Naphthyl-N-methylcarbammat, Methyl-N-(3,4-dichlorphenyl)-carbammat, 4-Chlorbenzyl-N,N-dimethylthiocarbamat, N,N-Diallyl-2-chloracetamid, O-Äthyl-O-(3-methyl-6-nitrophenyl)-N-sek.-butylphosphorthioamidat, S-n-Butyl-S-(p-tert.-butylbenzyl)-N-(3-pyridyl)-imidodithiocarbonat, S-n-Heptyl-S'-(p-tert.-butylbenzyl)-N-(3-pyridyl)-imidodithiocarbonat, 5-Äthoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol und 3-Hydroxy-5-methylisoxazol.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können auch im Gemisch miteinander sowie in Kombination mit anderen landwirtschaftlichen Chemikalien, wie Fungiziden, Nematoziden und Akariziden oder mit Düngemitteln verwendet werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können in reiner Form und in Abwesenheit irgendwelcher anderer Zusätze verwendet werden. Ferner können sie zusammen mit anderen inerten Bestandteilen, wie Trägern, beispielsweise in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Die zu behandelnden Materialien und Stoffe können mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I beschichtet, vermischt oder imprägniert werden.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Teile, Prozentangaben und Mengenverhältnisse beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### B e i s p i e l 1

10,4 g Natriumhydrogensulfit werden in 50 ml einer 6prozentigen wäßrigen Formaldehydlösung gelöst. Die erhaltene Lösung wird <sup>tropfenweise</sup> in einen 200 ml fassenden Vierhalskolben innerhalb 1 Stunde unter Rühren und bei einer Temperatur von 10°C zu 5,6 g Allylamin gegeben. Danach wird das Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur (etwa 20 bis 30°C) gerührt. Hierauf wird eine Lösung von 6,5 g Kaliumcyanid in 50 ml Wasser innerhalb 1 Stunde bei Raumtemperatur eingetropft. Nach weiterem 1-stündigem Rühren wird die Lösung stehen gelassen. Die sich abscheidende Ölschicht wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrock-

2442239

net und unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 8,6 g  
N-Allylglycinonitril vom Kp. 75 bis 76°C/20 Torr;  $n_D^{25,0}$  1,4489.

### B e i s p i e l 2

In einem Vierhalskolben werden 1 Mol Natriumhydrogensulfit und 300 ml Wasser vorgelegt. Das Gemisch wird unter Rühren langsam mit 1 Mol Acetaldehyd versetzt. Nach weiterem 30minütigem Rühren werden langsam 1,1 Mol n-Decylamin zugegeben, und das Gemisch wird weitere 30 Minuten gerührt. Sodann werden unter Rühren 330 ml einer wäßrigen Lösung eingetropft, die 1 Mol Kaliumcyanid enthält. Nach 1stündigem Rühren wird die Lösung stehen gelassen. Die abgetrennte obere Schicht wird zweimal mit 200 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wird aus dem Filtrat überschüssiges n-Decylamin unter vermindertem Druck abdestilliert. Es hinterbleibt in 95prozentiger Ausbeute N-n-Decyl- $\alpha$ -methylglycinonitril;  $n_D^{27}$  1,4452.

### B e i s p i e l 3

In einem 100 ml fassenden Vierhalskolben werden 4,8 g N-Allylglycinonitril, 5,6 g Triäthylamin und 50 ml Toluol vorgelegt. In das Gemisch werden bei Raumtemperatur unter Rühren 7,1 g 4-Chlorbutyrylchlorid eingetropft. Nach 1stündigem Rühren bei 60°C wird die Lösung abgekühlt und nacheinander mit Wasser, 5prozentiger Natronlauge und 5prozentiger Salzsäure gewaschen. Danach wird die Toluollösung über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 9,4 g 4-Chlor-N-cyanmethyl-N-allylbutyrylamid vom Kp. 145 bis 148°C/2 Torr;

509811/1197

2442239

$n_D^{23}$  1,4952.

#### B e i s p i e l 4

In einem 100 ml fassenden Vierhalskolben werden 7,0 g (0,04 Mol) p-Chlorbenzoylchlorid und 50 ml Toluol vorgelegt. Sodann wird die Lösung bei Raumtemperatur unter Rühren mit 4,3 g (0,04 Mol) N-Allylglycinonitril und 3,8 g (0,048 Mol) Pyridin versetzt. Nach 1stündigem Rühren wird die Lösung nacheinander mit Wasser, 5prozentiger Natronlauge und 5prozentiger Salzsäure sowie Wasser gewaschen. Die Toluollösung wird über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Es hinterbleiben 9,26 g eines kristallinen Produkts, das aus einem Gemisch von Diisopropyläther und n-Hexan umkristallisiert wird. Ausbeute 8,0 g reines N-Allyl-N-p-chlorbenzoylglycinonitril vom F. 82 bis 83°C.

#### P r ä p a r a t e b e i s p i e l e

##### 1. Stäubemittel

Jeweils 3 Teile der Verbindungen (1) und (43) sowie 97 Teile Ton werden miteinander vermischt. Es werden 2 Stäubemittel mit jeweils 3 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Die Stäubemittel können als solche oder durch Einarbeiten in den Boden verwendet werden.

##### 2. Stäubemittel

Jeweils 4 Teile der Verbindungen (3) und (45) und 96 Teile Talcum werden miteinander vermischt. Es werden 2 Stäubemittel

2442239

erhalten, die jeweils 4 Prozent des Wirkstoffs enthalten.

Diese Stäubemittel können als solche oder als Beizmittel verwendet werden.

### 3. Benetzbares Pulver

Jeweils 50 Teile der Verbindungen (4) und (51), 5 Teile eines Calciumalkylbenzolsulfonats als Netzmittel und 45 Teile Diatomeenerde werden gründlich miteinander vermischt. Es werden benetzbare Pulver mit 50 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Diese Präparate können in Form einer verdünnten wäßrigen Lösung oder unverdünnt zum Spritzen oder Tränken verwendet werden.

### 4. Emulgierbares Konzentrat

Jeweils 50 Teile der Verbindungen (1) und (48), 35 Teile Xylol und 15 Teile eines Polyoxyäthylenphenylphenol-Addukts werden gründlich miteinander vermischt. Es werden 2 emulgierbare Konzentrate mit jeweils 50 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Die Präparate können in Form wäßriger verdünnter Lösungen verspritzt werden.

### 5. Granulate

Jeweils 5 Teile der Verbindungen (5) und (50), 93,5 Teile Ton und 1,5 Teile Gosenol werden gründlich mit Wasser verknetet, granuliert und getrocknet. Es werden Granulate mit jeweils 5 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Diese Granulate können unmittelbar verwendet werden.

#### 6. Ölspritzmittel

Jeweils 0,5 Teile der Verbindungen (2) und (49) werden mit 99,5 Teilen Kerosin zu Ölspritzmitteln vermischt, die jeweils 0,5 Prozent Wirkstoff enthalten. Diese Ölspritzmittel können als solche verspritzt oder injiziert werden.

#### 7. Stäubemittel

Jeweils 2 Teile der Verbindungen (7), (11), (15), (21), (23) und (29) sowie 98 Teile Ton werden gründlich miteinander vermischt. Es werden 6 Stäubemittel mit jeweils 2 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Diese Stäubemittel können als solche eingesetzt werden.

#### 8. Benetzbares Pulver

Jeweils 50 Teile der Verbindungen (14) und (36), 5 Teile eines Alkylbenzolsulfonats als Netzmittel und 45 Teile Diatomeenerde werden gründlich miteinander vermischt. Es werden 3 benetzbare Pulver mit jeweils 50 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Diese Pulver können in Form wässriger verdünnter Lösungen verspritzt werden.

#### 9. Emulgierbares Konzentrat

Jeweils 50 Teile der Verbindungen (13), (18) und (42), 35 Teile Xylol und 15 Teile eines Polyoxyäthylenphenylphenol-Addukts werden gründlich miteinander vermischt. Es werden 3 emulgierbare Konzentrate mit jeweils 50 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Diese Präparate können in Form verdünnter wässriger Lösungen verspritzt werden.



2442239

#### 10. Granulate

Jeweils 5 Teile der Verbindungen (8), (16) und (24), 90 Teile Quarzmehl, 4,95 Teile Calciumligninsulfonat und 0,05 Teile Natriumalkylbenzolsulfonat werden gründlich miteinander vermischt, mit Wasser gründlich verknetet, granuliert und getrocknet. Es werden 3 Granulate mit jeweils 5 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Diese Granulate können als solche oder zusammen mit Wasser eingesetzt oder in den Boden eingearbeitet werden.

#### 11. Ölspritzmittel

Jeweils 0,5 Teile der Verbindungen (17) und (26) werden mit 99,5 Teilen Kerosin vermischt. Es werden 2 Ölspritzmittel erhalten, die jeweils 0,5 Prozent Wirkstoff enthalten. Die Ölspritzmittel können verspritzt, injiziert oder in Form eines Aerosols vernebelt werden.

Die biologische Aktivität der Verbindungen der allgemeinen Formel I wird in den nachstehenden Versuchsbeispielen erläutert.

#### V e r s u c h s b e i s p i e l 1

Vorbeugende Behandlung gegen den Erreger des Vergilbens von japanischem Rettich (*Fusarium oxysporum* f. *raphani*)

Eine Kunststoffwanne mit einer Oberfläche von  $0,1 \text{ m}^2$  wird mit Gartenerde gefüllt. Sodann wird die Gartenerde mit Erde, die mit *Fusarium oxysporum* f. *raphani* infiziert ist, in einer Tiefe bis zu 5 cm vermischt. 50 Rettichsamen der Sorte Wase-40 nichi werden auf der Oberfläche ausgesät und mit Gartenerde bedeckt. Sodann wird eine wässrige Lösung eines emulgierbaren

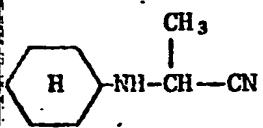
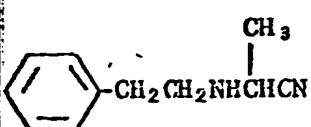
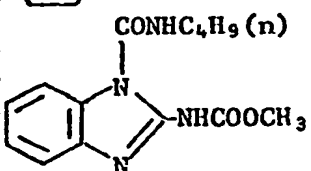
2442239

Konzentrats der zu untersuchenden Verbindung in einer Menge von 300 ml pro Behälter aufgebracht. Der Krankheitsfall wird nach 1monatiger Züchtung im Gewächshaus untersucht und der Prozentsatz der gesunden Sämlinge nach folgender Gleichung berechnet:

$$\begin{array}{l} \text{Prozentsatz gesunde} \\ \text{Sämlinge} \end{array} = \frac{\text{Zahl der gesunden Sämlinge pro} \\ \text{behandelte Fläche}}{\text{Zahl der Keimungen in unbehandel-} \\ \text{ter und nicht infizierter Fläche}} \times 100$$

Die Ergebnisse sind in den Tabellen II bis VI zusammengefaßt.

Tabelle II

| Testverbindung  | Konzentration,<br>ppm | Prozentsatz,<br>gesunde Säm-<br>linge | Phyto-<br>toxizität |
|---|-----------------------|---------------------------------------|---------------------|
| (1)   | 200                   | 100.0                                 | --                  |
| (2)   | 200                   | 89.3                                  | --                  |
| (3)   | 200                   | 98.0                                  | --                  |
| (4)   | 200                   | 92.7                                  | --                  |
| (5)   | 200                   | 96.7                                  | --                  |
|    | (1) 500               | 22.0                                  | --                  |
|   | (2) 500               | 16.0                                  | --                  |
|  | (3) 500               | 86.7                                  | --                  |
| infizierte und unbehandelte Fläche  | --                    | 0.0                                   | --                  |
| nichtinfizierte und unbehandelte Fläche   | --                    | 100.0                                 | --                  |

Anmerkungen:

(1) Helv. Chim. Acta, Bd. 44 (1961), S. 1237

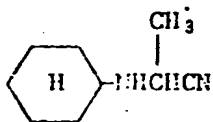
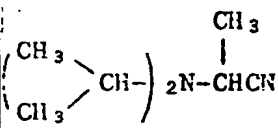
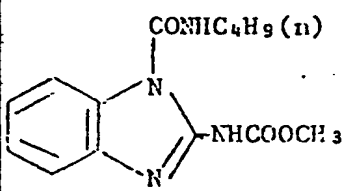
(2) US-PS 3 174 975

(3) Benomyl; vgl. R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Springer Verlag 1970, Bd. 2, S. 117

-- nicht phytotoxisch

+ phyt toxisch

Tabelle III

| Testverbindung  | Konzentration,<br>ppm | Prozentsatz,<br>gesunde Säm-<br>linge | Phyto-<br>toxizität |
|---|-----------------------|---------------------------------------|---------------------|
| (6)   | 200                   | 86.7                                  | —                   |
| (7)   | 200                   | 100.0                                 | —                   |
| (8)   | 200                   | 94.7                                  | —                   |
| (9)   | 200                   | 100.0                                 | —                   |
| (10)  | 200                   | 91.3                                  | —                   |
| (11)  | 200                   | 100.0                                 | —                   |
| (12)  | 200                   | 100.0                                 | —                   |
| (13)  | 200                   | 96.7                                  | —                   |
|   | (1) 500               | 73.3                                  | —                   |
|  | (2) 500               | 65.3                                  | —                   |
|  | (3) 500               | 76.7                                  | —                   |
| infizierte und unbehandelte Fläche  | —                     | 0.0                                   | —                   |
| nichtinfizierte und unbehandelte Fläche   | —                     | 100.0                                 | —                   |

Anmerkungen:

(1) Helv. Chim. Acta, Bd. 44 (1961), S. 1237

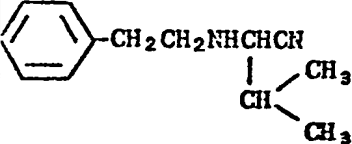
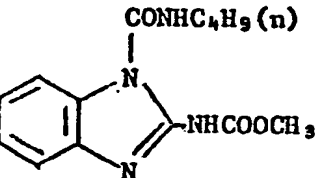
(2) Monatsh., Bd. 93 (1961), S. 469

(3) Benomyl

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

Tabelle IV

| T stverbindung  | Konzentration,<br>ppm | Proz ntsatz,<br>gesund Säm-<br>linge | Phyto-<br>toxizität |     |
|---|-----------------------|--------------------------------------|---------------------|-----|
| (14)  | 200                   | 86.7                                 | ---                 |     |
| (15)  | 200                   | 92.7                                 | ---                 |     |
| (16)  | 200                   | 88.0                                 | ---                 |     |
| (17)  | 200                   | 93.3                                 | ---                 |     |
| (18)  | 200                   | 96.3                                 | ---                 |     |
| (19)  | 200                   | 89.4                                 | ---                 |     |
| (20)  | 200                   | 98.0                                 | ---                 |     |
| (21)  | 200                   | 86.7                                 | ---                 |     |
| (22)  | 200                   | 92.7                                 | ---                 |     |
|  | (1)                   | 500                                  | 22.0                | --- |
|  | (2)                   | 500                                  | 88.0                | --- |
| infizierte und unbehandelte Fläche  | ---                   | 0.0                                  | ---                 |     |
| nichtinfizierte und unbehandelte Fläche   | ---                   | 100.0                                | ---                 |     |

Anmerkungen:

(1) US-PS 3 202 674

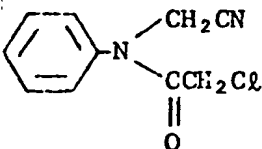
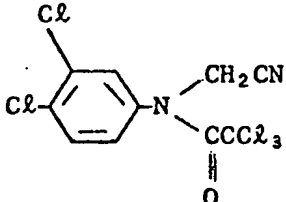
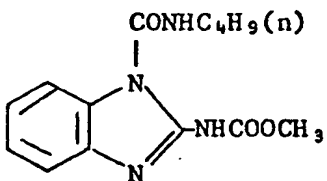
(2) Benomyl

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

2442239

Tabelle V

| Testverbindung  | Konzentration,<br>ppm | Prozentsatz,<br>gesunde Säm-<br>linge | Phyto-<br>toxizität |    |
|---|-----------------------|---------------------------------------|---------------------|----|
| (23)  | 500                   | 100.0                                 | --                  |    |
| (24)  | 500                   | 89.3                                  | --                  |    |
| (25)  | 500                   | 86.7                                  | --                  |    |
| (26)  | 500                   | 94.7                                  | --                  |    |
| (27)  | 500                   | 92.7                                  | --                  |    |
| (28)  | 500                   | 88.0                                  | --                  |    |
| (29)  | 500                   | 93.3                                  | --                  |    |
| (30)  | 500                   | 88.0                                  | --                  |    |
| (31)  | 500                   | 96.7                                  | --                  |    |
| (32)  | 500                   | 91.3                                  | --                  |    |
| (33)  | 500                   | 89.4                                  | --                  |    |
| (34)  | 500                   | 96.7                                  | --                  |    |
| (35)  | 500                   | 98.0                                  | --                  |    |
| (36)  | 500                   | 99.3                                  | --                  |    |
|  | (1)                   | 500                                   | 16.7                | +  |
|  | (2)                   | 500                                   | 22.0                | +  |
|  | (3)                   | 500                                   | 83.4                | -- |
| infizierte und unbehandelte Fläche  | --                    | 0.0                                   | --                  |    |
| nichtinfizierte und unbehandelte Fläche   | --                    | 100.0                                 | --                  |    |

2442239

Anmerkungen:

(1)(2) Japan. Patentveröff ntlichung Nr. 1433/1971

(3) B nomy1

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

509811/1197

Tabelle VI

| Testverbindung  | Konzentration,<br>ppm | Prozentsatz,<br>gesunde Säm-<br>linge | Phyto-<br>toxizität |
|---|-----------------------|---------------------------------------|---------------------|
| (43)  | 200                   | 92.7                                  | ---                 |
| (44)  | 200                   | 98.0                                  | ---                 |
| (45)  | 200                   | 99.3                                  | ---                 |
| (46)  | 200                   | 99.3                                  | ---                 |
| (47)  | 200                   | 96.7                                  | ---                 |
| (48)  | 200                   | 93.3                                  | ---                 |
| (49)  | 200                   | 93.3                                  | ---                 |
| (50)  | 200                   | 94.7                                  | ---                 |
| (51)  | 200                   | 96.7                                  | ---                 |
| (52)  | 200                   | 92.7                                  | ---                 |
| (53)  | 200                   | 91.3                                  | ---                 |
| <div><div><div><div><div></div><div>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></div></div><div><div>Cl-CH<sub>2</sub>CON-</div><div>CH-CN</div></div><div><div></div><div>CH<sub>3</sub></div></div></div></div><div>(1)</div></div>  | 500                   | 8.0                                   | ---                 |
| <div><div><div><div><div></div><div>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (n)</div></div><div><div>CH<sub>3</sub>-CON-</div><div>CH-CN</div></div><div><div></div><div>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></div></div></div></div><div>(2)</div></div>  | 500                   | 16.0                                  | ---                 |
| <div><div><div><div><div></div><div>CONHC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (n)</div></div><div><div><div><div><div></div><div>N</div><div></div></div><div><div></div><div>N</div><div></div></div></div><div>NHCOOCH<sub>3</sub></div></div></div></div><div>(3)</div></div></div> | 500                   | 77.3                                  | ---                 |
| infizierte und unbehandelte Fläche  | ---                   | 0.0                                   | ---                 |
| nichtinfizierte und unbehandelte Fläche   | ---                   | 100.0                                 | ---                 |

Anmerkungen:

- (1) US-PS 3 247 206
- (2) Acta Pol. Pharm., Bd. 27(1) (1970), S. 17
- (3) Benomyl



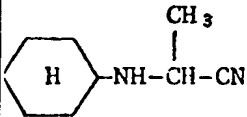
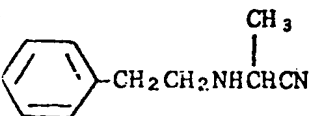
Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Verbindungen der Erfindung eine wesentlich höhere protektive Wirkung aufweisen als bekannte Verbindungen ähnlicher Struktur und das bekannte Fungizid benomyl.

#### V e r s u c h s b e i s p i e l 2

Protektive Wirkung gegen Blattfleckenkrankheit des Reises  
(*Piricularia oryzae*)

Reispflanzen der Sorte Kinki Nr. 33 werden in Blumentöpfen mit einem Durchmesser von 9 cm bis zum 4blättrigen Stadium gezogen. Sodann werden sie mit einer wäßrigen Lösung eines emulgierbaren Konzentrats der zu untersuchenden Verbindung in einer Menge von 10 ml pro Blumentopf gespritzt. Einen Tag später wird auf die Reispflanzen eine Sporensuspension von *Piricularia oryzae* aufgesprüht. 5 Tage später wird die Zahl der Flecken auf den Blättern bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen VII bis XI zusammengefaßt.

Tabelle VII

| Testverbindung   | Konzentration,<br>ppm | Zahl der Flecken<br>pro Blatt | Phyto-<br>toxizität |
|--|-----------------------|-------------------------------|---------------------|
| (1)  | 500                   | 6.5                           | --                  |
| (2)  | 500                   | 3.2                           | --                  |
| (3)  | 500                   | 10.8                          | --                  |
| (4)  | 500                   | 5.1                           | --                  |
| (5)  | 500                   | 7.2                           | --                  |
|   | (1) 500               | 82.4                          | --                  |
|  | (2) 500               | 78.2                          | --                  |
| infizierte und unbehandelte Fläche   | --                    | 92.6                          | --                  |

Anmerkungen:

(1) Helv. Chim. Acta, Bd. 44 (1961), S. 1237

(2) US-PS 3 174 975

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

Tabelle VIII

| Testverbindung  | Konzentration,<br>ppm | Zahl der Fl cken<br>pro Blatt | Phyto-<br>toxizität |
|---|-----------------------|-------------------------------|---------------------|
| (6)   | 500                   | 4.2                           | --                  |
| (7)   | 500                   | 8.3                           | --                  |
| (8)   | 500                   | 2.1                           | --                  |
| (9)   | 500                   | 7.3                           | --                  |
| (10)  | 500                   | 12.8                          | --                  |
| (11)  | 500                   | 5.7                           | --                  |
| (12)  | 500                   | 10.5                          | --                  |
| (13)  | 500                   | 3.8                           | --                  |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3 \text{---} \text{CH})_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CN} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | (1) 500               | 53.3                          | --                  |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CN}$  | (2) 500               | 60.9                          | --                  |
| infizierte und unbehandelte Fläche  | --                    | 62.7                          | --                  |

Anmerkungen:

(1) Monatsh., Bd. 93 (1962), S. 469

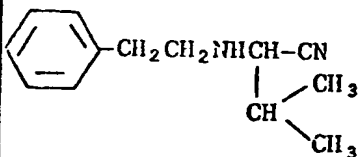
(2) J. Sci. Ind. Research, Bd. 17B (1958), S. 11

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

2442239

Tabelle IX

| Testverbindung   | Konzentration,<br>ppm | Zahl der Flecken<br>pro Blatt | Phyto-<br>toxizität |     |
|--|-----------------------|-------------------------------|---------------------|-----|
| (14)   | 500                   | 2.3                           | ---                 |     |
| (15)   | 500                   | 1.6                           | ---                 |     |
| (16)   | 500                   | 4.2                           | ---                 |     |
| (17)   | 500                   | 0.5                           | ---                 |     |
| (18)   | 500                   | 3.2                           | ---                 |     |
| (19)   | 500                   | 2.6                           | ---                 |     |
| (20)   | 500                   | 2.1                           | ---                 |     |
| (21)   | 500                   | 6.5                           | ---                 |     |
| (22)   | 500                   | 1.6                           | ---                 |     |
|   | (1)                   | 500                           | 67.2                | --- |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CN | (2)                   | 500                           | 70.5                | --- |
| infizierte und unbehandelte<br>Fläche  | ---                   | 72.8                          | ---                 |     |

Anmerkungen:

(1) US-PS 3 202 674

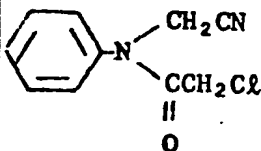
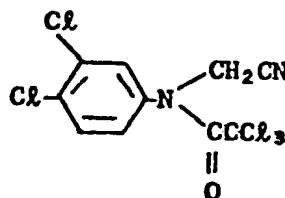
(2) J. Sci. Ind. Research, Bd. 17B (1958), S. 11

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

2442239

Tabelle X

| Testverbindung   | Konzentration,<br>ppm | Zahl der Flecken,<br>pro Blatt | Phyto-<br>toxizität |   |
|--|-----------------------|--------------------------------|---------------------|---|
| (23)   | 500                   | 2.3                            | --                  |   |
| (24)   | 500                   | 4.6                            | --                  |   |
| (25)   | 500                   | 18.4                           | --                  |   |
| (26)   | 500                   | 8.7                            | --                  |   |
| (27)   | 500                   | 10.6                           | --                  |   |
| (28)   | 500                   | 15.7                           | --                  |   |
| (29)   | 500                   | 6.3                            | --                  |   |
| (30)   | 500                   | 15.7                           | --                  |   |
| (31)   | 500                   | 6.1                            | --                  |   |
| (32)   | 500                   | 10.6                           | --                  |   |
| (33)   | 500                   | 12.3                           | --                  |   |
| (34)   | 500                   | 7.7                            | --                  |   |
| (35)   | 500                   | 5.6                            | --                  |   |
| (36)   | 500                   | 9.2                            | --                  |   |
| <br><chem>N#CCCC1=CC=CC=C1N(C1=O)CCl</chem>                 | (1)                   | 500                            | 50.3                | + |
| <br><chem>N#CCCC1=CC=C(Cl)C(Cl)=C1N(C1=O)C(Cl)(Cl)Cl</chem> | (2)                   | 500                            | 42.8                | + |
| infizierte und unbehandelte Fläche   | --                    | 58.2                           | --                  |   |

Anmerkungen:

(1), (2) Japanische Patentveröffentlichung Nr. 1433/1971

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

509811/1197

Tabelle XI

| Testverbindung   | Konzentration,<br>ppm | Zahl der Flecken,<br>pro Blatt | Phyto-<br>toxizität |
|--|-----------------------|--------------------------------|---------------------|
| (43)   | 500                   | 5.7                            | --                  |
| (44)   | 500                   | 4.2                            | --                  |
| (45)   | 500                   | 4.8                            | --                  |
| (46)   | 500                   | 3.5                            | --                  |
| (47)   | 500                   | 1.4                            | --                  |
| (48)   | 500                   | 1.9                            | --                  |
| (49)   | 500                   | 2.3                            | --                  |
| (50)   | 500                   | 2.1                            | --                  |
| (51)   | 500                   | 2.7                            | --                  |
| (52)   | 500                   | 1.8                            | --                  |
| (53)   | 500                   | 4.3                            | --                  |
| $  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \\    \\  \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CON}-\text{CH}-\text{CN} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $ | (1)                   | 500                            | 78.1                |
| infizierte und unbehandelte Fläche   | --                    | 80.8                           | --                  |

Anmerkungen:

(1) US-PS 3 247 206

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

2442239

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Verbindungen der Erfindung eine höhere protektive Wirkung besitzen als die Vergleichsverbindungen.

### V e r s u c h s b e i s p i e l 3

Protektive Wirkung bei Gurkenmehltau (*Sphaerotheca fuliginea*)

Gurkenpflanzen der Sorte Kaga Aonaga-fushinari werden in Blumentöpfen mit einem Durchmesser von 9 cm bis zum Beginn des ersten echten Blattstadiums gezogen. Sodann wird das Blatt abgezwickelt, und auf das Cotyledon wird eine wäßrige Lösung eines benetzbaren Pulvers der zu untersuchenden Verbindung in einer Menge von 10 ml pro Blumentopf aufgespritzt. Einen Tag später wird das Blatt mit einer Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* gespritzt. Nach 14 Tagen wird der Krankheitsbefall untersucht. Sodann wird der Anteil der infizierten Blattfläche, bezogen auf die gesamte Blattfläche, berechnet, und die Ergebnisse werden folgendermaßen bewertet:

| Krankheitszahl | Krankheitsbefall, infizierte Blattfläche,<br>% |
|----------------|--|
| 0              | keine Kolonien                                 |
| 1              | weniger als 2                                  |
| 2              | weniger als 30                                 |
| 3              | weniger als 60                                 |
| 4              | weniger als 95                                 |
| 5              | über 95  |

509811/1197

2442239

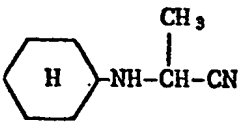
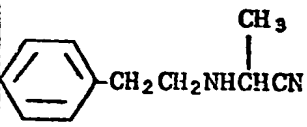
Sodann wird die Zahl der Blätter, die d r jeweiligen Krankheitszahl entspricht, bestimmt und der Krankheitsb fall nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Krankheitsbefall} = \frac{(\sum \text{Krankheitszahl} \times \text{Zahl der Blätter})}{5 \times \text{Gesamtzahl der Blätter}} \times 100$$

Die Ergebnisse sind in den Tabellen XII bis XVI zusammengefaßt.



Tabelle XII

| T stverbindung   | Konzentrati n,<br>ppm | Krankheits-<br>befall | Phyto-<br>toxizität |
|--|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| (1)  | 200                   | 1.7                   | --                  |
| (2)  | 200                   | 8.3                   | --                  |
| (3)  | 200                   | 5.0                   | --                  |
| (4)  | 200                   | 11.7                  | --                  |
| (5)  | 200                   | 13.3                  | --                  |
|   | (1)                   | 200                   | 88.3                |
|  | (2)                   | 200                   | 96.7                |
| infizierte und unbehandelte Fläche   | --                    | 100.0                 | --                  |

Anmerkungen:

(1) Helv. Chim. Acta, Bd. 44 (1961), S. 1237

(2) US-PS 3 174 975

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

2442239

Tabelle XIII

| Testverbindung   | Konzentration,<br>ppm | Krankheits-<br>befall | Phyto-<br>toxizität |
|--|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| (6)  | 500                   | 11.7                  | --                  |
| (7)  | 500                   | 8.3                   | --                  |
| (8)  | 500                   | 3.3                   | --                  |
| (9)  | 500                   | 25.0                  | --                  |
| (10)   | 500                   | 5.0                   | --                  |
| (11)   | 500                   | 13.3                  | --                  |
| (12)   | 500                   | 11.7                  | --                  |
| (13)   | 500                   | 3.3                   | --                  |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3 \text{---} \text{CH})_2 \text{N---CH---CN} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | (1) 500               | 81.7                  | --                  |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CN   | (2) 500               | 88.3                  | --                  |
| infizierte und unbehandelte Fläche   | --                    | 100.0                 | --                  |

Anmerkungen:

(1) Monatsh., Bd. 93 (1958), S. 469

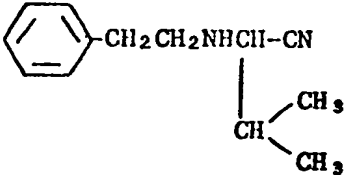
(2) J. Sci. Ind. Research, Bd. 17B (1958), S. 11

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

2442239

Tabelle XIV

| Testverbindung  | Konzentration,<br>ppm | Krankheits-<br>befall | Phyto-<br>toxizität |
|---|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| (14)  | 500                   | 25.0                  | --                  |
| (15)  | 500                   | 5.0                   | --                  |
| (16)  | 500                   | 11.7                  | --                  |
| (17)  | 500                   | 3.3                   | --                  |
| (18)  | 500                   | 8.3                   | --                  |
| (19)  | 500                   | 11.7                  | --                  |
| (20)  | 500                   | 13.3                  | --                  |
| (21)  | 500                   | 5.0                   | --                  |
| (22)  | 500                   | 8.3                   | --                  |
|  | (1) 500               | 81.7                  | --                  |
| infizierte und unbehandelte Fläche  | --                    | 100.0                 | --                  |

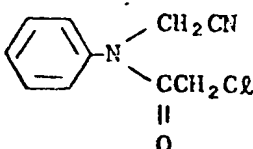
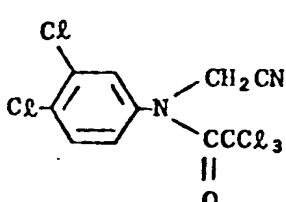
Anmerkungen:

(1) US-PS 3 202 674

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

Tabelle XV

| Testverbindung  | Konzentration,<br>ppm | Krankheits-<br>befall | Phyto-<br>toxizität |   |
|---|-----------------------|-----------------------|---------------------|---|
| (23)  | 500                   | 1.7                   | --                  |   |
| (24)  | 500                   | 11.7                  | ---                 |   |
| (25)  | 500                   | 25.0                  | --                  |   |
| (26)  | 500                   | 5.0                   | --                  |   |
| (27)  | 500                   | 3.3                   | --                  |   |
| (28)  | 500                   | 16.7                  | --                  |   |
| (29)  | 500                   | 13.3                  | --                  |   |
| (30)  | 500                   | 16.7                  | --                  |   |
| (31)  | 500                   | 8.3                   | --                  |   |
| (32)  | 500                   | 11.7                  | --                  |   |
| (33)  | 500                   | 13.3                  | --                  |   |
| (34)  | 500                   | 5.0                   | --                  |   |
| (35)  | 500                   | 3.3                   | --                  |   |
| (36)  | 500                   | 5.0                   | --                  |   |
|  | (1)                   | 500                   | 96.7                | + |
|  | (2)                   | 500                   | 81.7                | + |
| infizierte und unbehandelte Fläche  | --                    | 100.0                 | --                  |   |

Anmerkungen:

(1), (2) Japanische Patentveröffentlichung Nr. 1433/1971

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

L

Tabelle XVI

| Testverbindung   | Konzentration,<br>ppm | Krankheits-<br>befall | Phyto-<br>toxizität |
|--|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| (43)   | 250                   | 3.3                   | --                  |
| (44)   | 250                   | 1.7                   | --                  |
| (45)   | 250                   | 1.7                   | --                  |
| (46)   | 250                   | 5.0                   | --                  |
| (47)   | 250                   | 8.3                   | --                  |
| (48)   | 250                   | 11.7                  | --                  |
| (49)   | 250                   | 8.3                   | --                  |
| (50)   | 250                   | 5.0                   | --                  |
| (51)   | 250                   | 1.7                   | --                  |
| (52)   | 250                   | 3.3                   | --                  |
| (53)   | 250                   | 5.0                   | --                  |
| <div><div><div><div>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></div><div> </div><div>C<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CON-CH-CN</div><div> </div><div>CH<sub>3</sub></div></div></div><div>(1)</div></div> <td>250</td> <td>96.7</td> <td>--</td> | 250                   | 96.7                  | --                  |
| infizierte und unbehandelte Fläche   | —                     | 100.0                 | —                   |

Anmerkungen:

(1) US-PS 3 247 206

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

2442239

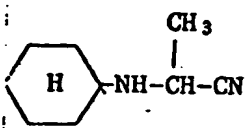
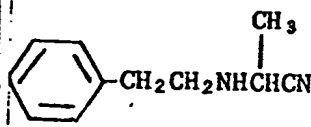
Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß die Verbindungen der Erfindung eine wesentlich höhere protektive Wirkung besitzen als die Vergleichsverbindungen.

#### V e r s u c h s b e i s p i e l 4

Protektive Wirkung gegen den Erreger der Schwarzfleckenkrankheit bei Birnen (*Alternaria kikuchiana*)

Eine wäßrige Lösung eines benetzbaren Pulvers der zu untersuchenden Verbindung wird auf die Blattknospen von Birnen der Sorte 20-Seiki in einer Menge von 30 mg pro Knospe gespritzt. Einen Tag später werden die neuen Blätter abgezwickelt, mit Sporen von *Alternaria kikuchiana* infiziert und in einem Gewächshaus inkubiert. Nach 7 weiteren Tagen wird der Krankheitsbefall untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen XVII bis XXI zusammengefaßt.

Tab 11e XVII

| Testverbindung  | Konzentration,<br>ppm | Zahl der Flecken<br>pro Blatt | Phyto-<br>toxizität |
|---|-----------------------|-------------------------------|---------------------|
| (1)   | 500                   | 2.7                           | —                   |
| (2)   | 500                   | 5.6                           | —                   |
| (3)   | 500                   | 1.2                           | —                   |
| (4)   | 500                   | 8.8                           | —                   |
| (5)   | 500                   | 7.6                           | —                   |
|  | (1) 500               | 54.3                          | —                   |
|  | (2) 500               | 62.5                          | —                   |
| infizierte und unbehandelte Fläche  | —                     | 78.2                          | —                   |

Anmerkungen:

(1) Helv. Chim. Acta, Bd. 44 (1961), S. 1237

(2) US-PS 3 174 975

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

Tabelle XVIII

| Testverbindung   | Konzentration,<br>ppm | Zahl der Flecken<br>pro Blatt | Phyto-<br>toxizität |
|--|-----------------------|-------------------------------|---------------------|
| (6)  | 500                   | 5.6                           | --                  |
| (7)  | 500                   | 10.3                          | --                  |
| (8)  | 500                   | 8.2                           | --                  |
| (9)  | 500                   | 1.6                           | --                  |
| (10)   | 500                   | 2.3                           | --                  |
| (11)   | 500                   | 8.9                           | --                  |
| (12)   | 500                   | 10.6                          | --                  |
| (13)   | 500                   | 3.7                           | --                  |
| <div><div><div><div><div>CH<sub>3</sub></div><div>(CH<sub>3</sub> \ CH)</div><div>CH<sub>3</sub></div></div><div>CH<sub>3</sub></div></div><div>CH<sub>3</sub></div><div>CH<sub>3</sub></div></div><div><div>CH<sub>3</sub></div><div>N-CH-CN</div></div></div> <div>(1)</div> | 500                   | 40.3                          | --                  |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CN <div>(2)</div>  | 500                   | 39.4                          | --                  |
| infizierte und unbehandelte Fläche   | —                     | 43.5                          | --                  |

Anmerkungen:

(1) Monatsh., Bd. 93 (1962), S. 469

(2) J. Sci. Ind. Research, Bd. 17B (1958), S. 11

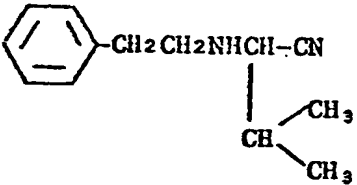
-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch



2442239

Tabelle XIX

| Testverbindung   | Konzentration,<br>ppm | Zahl der Flecken<br>pro Blatt | Phyto-<br>toxizität |
|--|-----------------------|-------------------------------|---------------------|
| (14)   | 500                   | 6.1                           | —                   |
| (15)   | 500                   | 15.0                          | —                   |
| (16)   | 500                   | 3.2                           | —                   |
| (17)   | 500                   | 4.3                           | —                   |
| (18)   | 500                   | 8.5                           | —                   |
| (19)   | 500                   | 6.4                           | —                   |
| (20)   | 500                   | 2.7                           | —                   |
| (21)   | 500                   | 11.0                          | —                   |
| (22)   | 500                   | 5.0                           | —                   |
|  | (1) 500               | 26.8                          | —                   |
| infizierte und unbehandelte Fläche   | —                     | 38.2                          | —                   |

Anmerkungen:

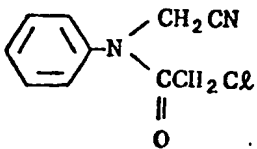
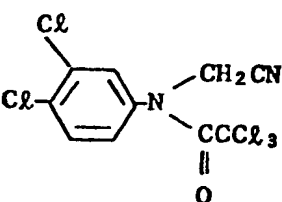
(1) US-PS 3 202 674

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

Tabelle XX

2442239

| Testverbindung   | Konzentration,<br>ppm | Zahl der Flecken<br>pro Blatt | Phyto-<br>toxizität |   |
|--|-----------------------|-------------------------------|---------------------|---|
| (23)   | 500                   | 1.2                           | —                   |   |
| (24)   | 500                   | 10.9                          | —                   |   |
| (25)   | 500                   | 24.7                          | —                   |   |
| (26)   | 500                   | 8.9                           | —                   |   |
| (27)   | 500                   | 6.2                           | —                   |   |
| (28)   | 500                   | 12.8                          | —                   |   |
| (29)   | 500                   | 16.4                          | —                   |   |
| (30)   | 500                   | 20.5                          | —                   |   |
| (31)   | 500                   | 7.6                           | —                   |   |
| (32)   | 500                   | 15.6                          | —                   |   |
| (33)   | 500                   | 13.7                          | —                   |   |
| (34)   | 500                   | 8.8                           | —                   |   |
| (35)   | 500                   | 5.6                           | —                   |   |
| (36)   | 500                   | 2.7                           | —                   |   |
| <br><chem>N#CCCC(=O)Nc1ccccc1</chem>                | (1)                   | 500                           | 81.4                | + |
| <br><chem>Clc1cc(Cl)cc(NC(=O)C(Cl)(Cl)Cl)cc1</chem> | (2)                   | 500                           | 73.8                | + |
| infizierte und unbehandelte<br>Fläche  | —                     | 84.8                          | —                   |   |

Anmerkungen:

- (1), (2) Japanische Patentveröffentlichung Nr. 1433/1971  
 -- nicht phytotoxisch  
 + phytotoxisch

Tab 11e XXI

| Testverbindung  | Konz ntration,<br>ppm | Zahl der Flecken<br>pro Blatt | Phyto-<br>toxizität |
|---|-----------------------|-------------------------------|---------------------|
| (43)  | 500                   | 3.6                           | ---                 |
| (44)  | 500                   | 3.2                           | ---                 |
| (45)  | 500                   | 1.8                           | ---                 |
| (46)  | 500                   | 1.3                           | ---                 |
| (47)  | 500                   | 1.5                           | ---                 |
| (48)  | 500                   | 4.3                           | ---                 |
| (49)  | 500                   | 3.9                           | ---                 |
| (50)  | 500                   | 6.9                           | ---                 |
| (51)  | 500                   | 5.5                           | ---                 |
| (52)  | 500                   | 2.3                           | ---                 |
| (53)  | 500                   | 2.7                           | ---                 |
| <div><div><div>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></div><div> </div><div>Cl-CH<sub>2</sub>CON-CH-CN</div><div> </div><div>CH<sub>3</sub></div></div><div>(1)</div></div> | 500                   | 68.1                          | ---                 |
| infizierte und unbehandelte Fläche  | ---                   | 71.9                          | ---                 |

Anmerkungen:

(1) US-PS 3 247 206

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

2442239

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß die Verbindungen d r Erfindung eine höhere protektive Wirkung aufweisen als die Vergleichsverbindungen.

### V e r s u c h s b e i s p i e l 5

Protektive Wirkung gegenüber *Sclerotinia sclerotiorum* bei Bohnen

Bohnen der Sorte Taisho-kintoki werden in Blumentöpfen mit einem Durchmesser von 9 cm bis zum ersten echten Blattstadium gezogen. Sodann werden die Pflanzen in einer Menge von 5 Blumentöpfen pro Fläche in einen Raum verbracht, der mit einer Kunststoffolie dicht abgeschlossen ist. Hierauf wird die zu untersuchende Verbindung in einer Menge von 100 mg pro m<sup>3</sup> 15 Stunden verräuchert. Anschließend wird die Kunststoffolie entfernt, und die Blätter werden 17 Stunden nach der Räucherbehandlung mit *Sclerotinia sclerotiorum* beimpft. Nach 4 Tagen wird der Krankheitsbefall untersucht. Der Anteil der infizierten Blattfläche, bezogen auf die gesamte Blattfläche, wird berechnet, und die Ergebnisse werden folgendermaßen bewertet:

| Krankheitszahl | Krankheitsbefall, infizierte Blattfläche,<br>% |
|----------------|--|
| 0              | kein Krankheitsbefall                          |
| 1              | geringe Infektion um das Inoculum              |
| 2              | weniger als 20                                 |
| 3              | weniger als 40                                 |
| 4              | weniger als 60                                 |
| 5              | über 60  |

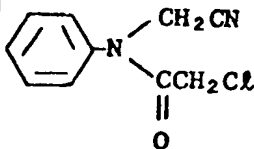
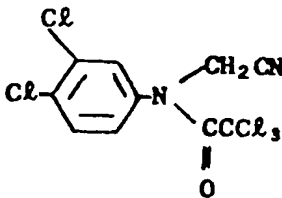
2442239

Hierauf wird die Zahl der Blätter,  $n_0$  bis  $n_5$ , die der Krankheitszahl entspricht, gezählt, und der Krankheitsbefall nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Krankheitsbefall} = \frac{0 \times n_0 + 1 \times n_1 + \dots + 5 \times n_5}{5 \times n} \times 100$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle XXII zusammengefaßt.

Tabelle XXII

| Testv rbindung  | Verw ndete Menge,<br>mg/m <sup>3</sup> | Krankheits-<br>befall | Phyto-<br>toxizität |   |
|---|--|-----------------------|---------------------|---|
| (23)  | 100                                    | 3.3                   | --                  |   |
| (24)  | 100                                    | 8.3                   | --                  |   |
| (25)  | 100                                    | 16.7                  | --                  |   |
| (26)  | 100                                    | 11.7                  | --                  |   |
| (27)  | 100                                    | 5.0                   | --                  |   |
| (28)  | 100                                    | 6.7                   | --                  |   |
| (29)  | 100                                    | 13.3                  | --                  |   |
| (30)  | 100                                    | 13.3                  | --                  |   |
| (31)  | 100                                    | 11.7                  | --                  |   |
| (32)  | 100                                    | 8.3                   | --                  |   |
| (33)  | 100                                    | 11.7                  | --                  |   |
| (34)  | 100                                    | 3.3                   | --                  |   |
| (35)  | 100                                    | 5.0                   | --                  |   |
| (36)  | 100                                    | 6.7                   | --                  |   |
|  | (1)                                    | 100                   | 88.3                | + |
|  | (2)                                    | 100                   | 95.0                | + |
| infizierte und unbehandelte Fläche  |  | 100.0                 | --                  |   |

Anmerkungen:

(1), (2) Japan. Patentveröffentlichung Nr. 1433/1971

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Verbindungen der Erfindung eine höhere protektive Wirkung besitzen als die Vergleichsverbindungen.

#### V e r s u c h s b e i s p i e l 6

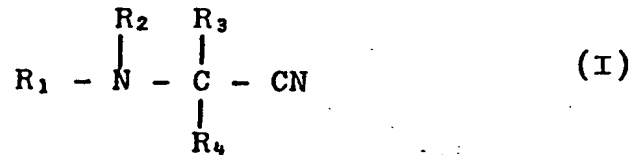
Protektive Wirkung gegen Schleimbildung in Papiermühlenwasser

10 g der Verbindungen (1) bis (13) und (23) bis (53) werden in jeweils 100 ml Wasser gelöst. 5 ml jeder Lösung werden mit 1 l Weißwasser aus einer Papiermühle verdünnt. Jeweils 5 ml der erhaltenen Lösung werden mit 2 l Weißwasser weiter verdünnt. Jeweils 100 ml der erhaltenen Testlösung werden mit 10 g Traubenzucker, 1 g Pepton, 0,05 g Magnesiumsulfat und 0,01 g Calciumchlorid versetzt, durch Erhitzen sterilisiert und mit *Bacillus* sp. beimpft, der aus dem Schleim einer Papiermühle entnommen wurde. Eine Vermehrung der Bacillen wurde nicht beobachtet, während bei unbehandelten Proben innerhalb 24 Stunden eine kräftige Vermehrung beobachtet wurde.

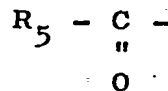
Aus den Versuchen ist ersichtlich, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel I eine wesentlich höhere fungizide und bakterizide Wirkung besitzen als ihre Homologen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

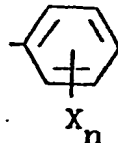
1. Aminonitrile der allgemeinen Formel I



in der  $R_1$  ein Wasserstoffatom oder einen Rest der allgemeinen Formel



bedeutet, wobei  $R_5$  einen gegebenenfalls halogensubstituierten  $C_{2-20}$ -Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest der allgemeinen Formel



darstellt, in der X ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, einen  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder  $C_{1-4}$ -Alkoxyrest bedeutet und n den Wert 0 hat oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist und X gleich oder verschieden ist, wenn n eine ganze Zahl von mehr als 1 ist,  $R_2$  einen gegebenenfalls halogensubstituierten  $C_{2-5}$ -Alkenylrest, einen verzweigt-kettigen  $C_{3-9}$ -Alkylrest, einen unverzweigten oder verzweigt-kettigen  $C_{10-20}$ -Alkylrest, einen  $C_{2-5}$ -Alkinylrest oder einen  $C_{3-5}$ -Cycloalkylrest und  $R_3$  und  $R_4$  Wasserstoffatome oder  $C_{1-4}$ -Alkylreste darstellen.

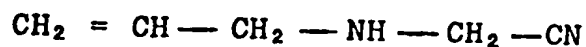
2. Aminonitrile nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I-a



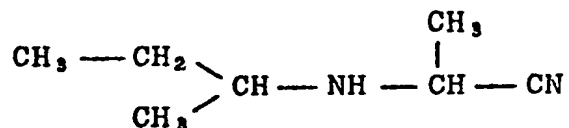


in d r  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

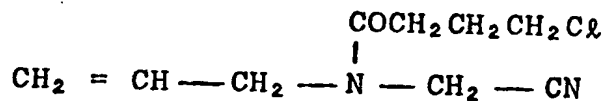
3. N-Allylglycinonitril der Formel



4. N-Isobutyl- $\alpha$ -methylglycinonitril der Formel



5. N-Allyl-N-(3'-butyryl)-glycinonitril der Formel



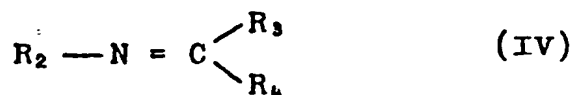
6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in an sich bekannter Weise ein Amin der allgemeinen Formel II



mit einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III

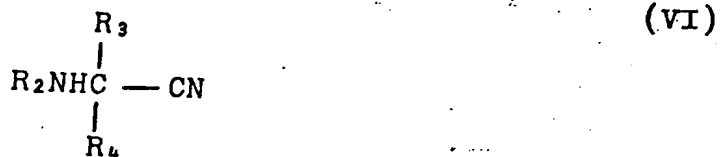


kondensiert, die entstandene Schiff-Base der allgemeinen Formel IV



2442239

mit Cyanwasserstoff umgesetzt und gegebenenfalls das entstandene Aminonitril der allgemeinen Formel VI



mit einem Säurechlorid der allgemeinen Formel V



in Gegenwart eines tertiären Amins kondensiert.

7. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Fungizide.

509811/1197

ORIGINAL INSPECTED